

auf der aktiven Kohle bzw. auf dem Lignin „kondensiert“ worden sein. Durch Kochen mit schwach saurem Wasser gelingt es jedoch, die festgehaltenen Mengen Holzzucker herauszulösen und wiederzugewinnen.

Ein geringer Wassergehalt wirkt also auf die erzielten Ausbeuten eher günstig als schädlich; ein größerer Wassergehalt ist insofern nachteilig, als er den Dampfdruck des Fluorwasserstoffs herabsetzt und daher dessen Entfernung durch Absaugen oder Abblasen erschwert. Weiterhin wird durch zu großen Wassergehalt des Holzes der wiedergewonnene Fluorwasserstoff für die sofortige Wiederverwendung zur Holzaufschließung zu wasserhaltig und daher ungeeignet.

Über Einzelheiten der Holzverzuckerung bei der laboratoriumsmäßigen Durchführung und über die Höhe der hierbei erreichten Ausbeuten gibt der folgende Versuch Aufschluß:

Fichtenholz wird in dünne Späne geschnitten und unvollständig getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt des Holzes, der bei lufttrockenem Material 12 bis 13% beträgt, wird hierbei auf 2% herabgesetzt. Auf 102 g dieses unvollständig getrockneten Holzes (entsprechend 100 g Trockensubstanz) werden in einem Silberkolben 100 g wasserfreier Fluorwasserstoff kondensiert. Der Kolbeninhalt wird des öfteren durchmischt, um eine gleichmäßige Verteilung des Fluorwasserstoffs zu bewirken. Nachdem der Kolben 1 h lang bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird der Fluorwasserstoff durch Überleiten von trockener Luft unter öfterem Durchmischen und allmählicher Erwärmung bis auf 100° abgeblasen. Es bereitet keine Schwierigkeiten, auf diese Weise den Fluorwasserstoffgehalt des Kolbeninhaltes auf weniger als 1% herabzusetzen. Als dann wird das Reaktionsgut durch Kochen mit Wasser am Rückflußkühler extrahiert, bis ein Tropfen des Filtrats, der auf einem blanken Nickelspatel zur Verdunstung gebracht wird, keinen Rückstand hinterläßt.

Nach beendeter Extraktion wird das Filtrat in der Hitze durch Zugabe von Calciumcarbonat neutralisiert und durch Zugabe einer Spur Calciumhydroxyd deutlich alkalisch gemacht. Von dem Calciumfluorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird vorsichtig aus dem Kolben entfernt, pulverisiert und bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhält 56,3 g „Holzzucker“. Das entspricht, bezogen auf die Gesamtmenge der HF-löslichen Kohlenhydrate des Fichtenholzes, einer Ausbeute von 80,9%.

Der getrocknete Ligninrückstand wog 40,6 g. Hieraus ergibt sich, daß von der Trockensubstanz des Holzes 59,4 g in Lösung gegangen sind. Das sind 85,3% der theoretisch möglichen Menge.

Die Differenz zwischen der gefundenen Ausbeute und der Menge der in Lösung gegangenen Holzbestandteile kann, abgesehen von kleinen Verlusten bei der Aufarbeitung, wohl in der Hauptsache auf das Verkochen der Pentosane in der sauren Extraktionsflüssigkeit zurückgeführt werden. Ein zweiter Vorgang, der für sich allein eine scheinbare Vermehrung der Ausbeute bewirken würde, nämlich die Wasseraufnahme durch Hydrolyse der Polyglucosane zu Glucose, macht sich hierbei wenig geltend, da nur wenig Glucose gebildet wird. Bei

völliger Umwandlung der gewonnenen Polyglucosane in Glucose würden die Ausbeuten entsprechend steigen.

Die technische Durchführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen:

Der Fluorwasserstoff wird durch Destillation aus Flußspat und Schwefelsäure in dem erforderlichen Stärkegrade hergestellt. Als Material für die Apparaturen kann Eisen verwendet werden. Der Aufschluß erfolgt in der Weise, daß Fluorwasserstoffdampf bei gewöhnlicher Temperatur über hinreichend zerkleinertes und getrocknetes Holz geleitet und von diesem absorbiert wird. Unzulässig hohe Temperatursteigerungen treten hierbei nicht auf. Für den Aufschluß von 1 kg trockenem Holz wird angenähert 1 kg Fluorwasserstoff benötigt. Der Aufschluß selbst erfolgt in sehr kurzer Zeit und ist beendet, sobald die hinreichende Menge HF absorbiert ist. Aus dem aufgeschlossenen Reaktionsgut kann der Fluorwasserstoff durch Absaugen oder Abblasen sehr weitgehend wiedergewonnen und für den Aufschluß neuer Holzmenngen weiterverwandt werden. Um die Abgabe des Fluorwasserstoffs aus dem Reaktionsgut zu erleichtern, erhitzt man dieses allmählich bis auf etwa 100°.

Unter der Einwirkung des Fluorwasserstoffs schrumpft das Reaktionsgut zu einem bröckeligen Kuchen zusammen, der sich leicht zerkleinern läßt. Die Extraktion des aufgeschlossenen Reaktionsgutes wird dadurch erleichtert, daß in ihm eine kleine Menge Fluorwasserstoff zurückbleibt, welche aber ausreichend ist, um dem Waschwasser einen geringen Säuretitel zu verleihen, durch den das Inlösliche der Polyglucosane begünstigt wird. Aus den Lösungen wird der Fluorwasserstoff durch Calciumcarbonat ausgefällt, worauf nach Filtration durch Eindampfen im Vakuum der Holzzucker gewonnen wird.

Der erhaltene Holzzucker wirkt nur schwach reduzierend auf Fehlingsche Lösung und besteht in der Hauptsache aus Polyglucosanen. Diese können entweder direkt für technische Zwecke oder als Viehfutter verwandt oder aber in Glucose übergeführt und als solche in bekannter Weise verwertet und weiterverarbeitet werden.

Die Verzuckerung des Holzes durch hochkonzentrierten Fluorwasserstoff ist durch D. R. P. 560 535 geschützt und in einem Versuchsbetriebe technisch erprobt worden.

Die Durchführung der mitgeteilten Untersuchungen wurde ermöglicht durch Unterstützungen, welche wir von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und von der I. G. Farbenindustrie erhielten. Wir möchten hierfür auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. [A. 103.]

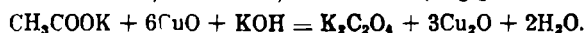
Analytische Untersuchungen

Bestimmung der Essigsäure.

Von Dr. M. MUGDAN und Dr. J. WIMMER,

Laboratorium des Consortiums für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München. (Eingeg. 18. Januar 1933.)

Die quantitative Bestimmung der Essigsäure ist in allen Fällen, in denen eine acidimetrische Titration nicht genügt, sehr erschwert, weil die Essigsäure nicht in andere, leicht bestimmbare Verbindungen übergeführt werden konnte. Wir fanden, daß Acetate, mit Kaliumhydroxyd und pulverförmigem Kupferoxyd bei 200° bis 240° geschmolzen, rasch und ohne Bildung von Nebenprodukten zu Oxalaten oxydiert werden nach der Gleichung



Nach Auflösung der Schmelze in Wasser kann die Oxalsäure im angesäuerten Filtrat mit Permanganatlösung titriert und so die Essigsäure bestimmt werden.

Der Reaktionsverlauf ist übrigens im wesentlichen der gleiche, wenn man, statt mit der stöchiometrischen Menge Kupferoxyd zu oxydieren, Sauerstoff bei Gegenwart einer geringen Menge Kupferoxyd durch die Alkalischnmelze hindurchleitet. Dabei wird das aus dem Cupri-

oxydkalium sich abscheidende Kupferoxydul durch den Sauerstoff immer wieder zu Kupferoxyd oxydiert, das so den Sauerstoff überträgt¹⁾. Die Oxydation verläuft jedoch unter Anwendung von Sauerstoff nicht, ohne daß ein geringer Teil des Acetats zu Carbonat verbrannt wird. Sie eignet sich deshalb nicht für eine quantitative Bestimmungsmethode.

Die Bestimmung des Acetats durch die Kupferoxyd-Kalischmelze wird in folgender Weise ausgeführt: In ein Reagenrohr aus Jenaer Glas oder in ein ungefähr gleich großes, autogen geschweißtes, dünnwandiges Kupfergefäß wird die zu analysierende Substanz (etwa 1 g Acetat) eingewogen. Dazu werden etwa 10 g Kaliumhydroxyd (mit einem Wassergehalt von 10 bis 20%) und etwa 8 g Kupferoxyd gegeben. Man überzeugt sich vorher, daß das Ätzkali nach Übersättigen mit Schwefelsäure keinen Permanganattiter aufweist. Das Reagenrohr wird in ein auf 220 bis 240° geheiztes Ölbad gestellt und 10 bis 15 min unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab oder Kupferdraht erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion löst man die abgekühlte Schmelze unter Erwärmen in Wasser auf, spült die Lösung mit samt dem Kupferoxydulschlamm in einen 1-l-Meßkolben, füllt bis zur Marke und filtriert einen Teil durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat werden 100 cm³ nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung titriert. 2 Äquivalente der KMnO₄-Lösung entsprechen 1 Mol Acetat.

Ist eine Calciumverbindung zugegen, so befindet sich ein Teil des Oxalats als Calciumoxalat im Filtrationsrückstand und entzieht sich dadurch der Bestimmung. In diesem Falle kocht man die aus dem Reagenrohr herausgespülte Flüssigkeit vor der Filtration unter Zusatz von etwas Kaliumcarbonat. Dadurch findet Umsetzung in Calciumcarbonat und Kaliumoxalat statt. Man verfährt im übrigen wie vorher beschrieben.

Bei Anwesenheit von Sulfid ist zu berücksichtigen, daß dasselbe durch Kupferoxyd nicht vollständig oxydiert wird und infolgedessen gleichfalls auf Permanganat einwirkt. Die Entfernung des Sulfids gelingt durch Kochen der filtrierten alkalischen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydüberschusses unter Hinzufügung einer Spur Silbersalz.

Ist freie, hochprozentige Essigsäure zu analysieren, so wird die Säure in einer Glaskugel oder unter Anwendung einer Wägepipette in das bis oben mit Eis ge-

¹⁾ Vgl. D. R. P. 559 330 und 561 180 des Consortiums für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München.

kühlte Reagenrohr gebracht und dann mit Kaliumhydroxyd und Kupferoxyd versetzt. Ist die zu analysierende Essigsäure verdünnt, so wird sie vorher im Reagenrohr mit etwas Kaliumhydroxyd (ohne Hinzufügen eines Indikators) überneutralisiert. Darauf wird zur Entfernung des größten Teiles des Wassers vorsichtig eingekocht und wie oben beschrieben weiter verfahren.

Die Genauigkeit der Methode zeigt nachstehende Zusammenstellung von Analysenergebnissen.

	g	ber. Milli- mol Essig- säure	gef. Milli- mol	gef. %	
Kaliumacetat „Kahl- baum puriss.“ (bei 100° getrocknet) . . .	1,0444	10,635	10,65	100,1	
Natriumacetat krist. Kahlbaum, pro Analyse	1,0131	7,449	7,385	99,1	
Bleiacetat, wasser- frei, bei 100° ge- trocknet	1,6080	9,89	9,85	99,6	
Calciumacetat (94,6 %ig, durch Destillation mit Phosphorsäure bestimmt)	0,8000	9,57	9,53	99,5	
Eisessig	1,8181	30,30	30,38	100,2	acidimetr.
Verdünnte	10,7994	13,32	13,33	99,9	als Oxalat best.
Essigsäure	13,0 cc	—	6,50	—	acidimetr.
	13,0 cc	—	6,55	—	als Oxalat best.

Die Methode hat vor der bekannten Methode der Destillation der Acetate mit Phosphorsäure den Vorteil, daß flüchtige anorganische Säuren, wie überhaupt anorganische Säuren, nicht stören. Auch Ameisensäure stört nicht, da sie unter den angegebenen Arbeitsbedingungen nicht in Oxalsäure übergeht. Es ist aber sehr zu beachten, daß zahlreiche andere organische Verbindungen in der Kupferoxyd-Kalischmelze gleichfalls Oxalsäure bilden, — vor allem auch die nächst höheren Homologen der Essigsäure, ferner Glykolsäure, Weinsäure, Phenol, Zucker und manche andere. Ist man der Abwesenheit solcher Stoffe nicht sicher und ist deren Entfernung (bei Oxalsäure z. B. durch Ausfällung als Kalksalz) nicht möglich, so kombiniert man am besten die beiden Methoden, indem man zunächst die Essigsäure nebst eventuell vorhandener Ameisensäure, Kohlensäure, Salzsäure, schwefliger Säure abdestilliert, diese Säuren an Alkali bindet und dann der Schmelzmethode unterwirft. Es ist dadurch zum mindesten eine gute Kontrolle und Ergänzung der Destillationsmethode ermöglicht. In Gegenwart von Propionsäure und Buttersäure versagen beide Methoden. [A. 7.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Holztagung.

Berlin, den 12. bis 13. Dezember 1932.

Vorsitzender: Landforstmeister Dr. Gernlein, Berlin.

Arbeitsausschuß Rohholzfragen.

Obmann: Landforstmeister Dr. Gernlein, Berlin.

Dr. Erdmann: „Ergebnis der Rundfrage über die Verwendung von Auslandsholz.“

Um festzustellen, inwieweit Auslandsholz durch Inlandsholz zu ersetzen sei, hat der Fachausschuß eine Rundfrage an rund 50 Verbände erlassen. Aus den Antworten läßt sich ersehen, daß die Bauindustrie bereit ist, inländisches Holz zu verwenden, die Möbelindustrie aber auf das ausländische Holz nicht verzichten kann. Die Verwendung des Auslandsholzes wird am meisten gefördert durch die Forderung nach Astfreiheit. Bei dem Qualitätsunterschied zwischen Auslands- und Inlandsholz muß beachtet werden, daß die Auslandshölzer fast immer besonders ausgesuchte Ware darstellen; würde man unter den

einheimischen Holzarten ebenfalls nur das Beste auslesen, so würde man feststellen, daß die Eigenschaften dieses Holzes denen der Auslandshölzer gleichkommen, zuweilen sogar überlegen sind. Zum Teil gehen die Vorschläge dahin, die Anforderungen auf Astfreiheit herabzusetzen, da in der heutigen Zeit derartige, das Auslandsholz fördernde Ansprüche nicht vertretbar sind. Es wird auch vorgeschlagen, für eine größere Verwendung von deutschem Holz einzutreten und Holzbeläge an Stelle des aus ausländischen Rohstoff hergestellten Linoleums zu verwenden. Bei Möbelholz wäre gerade die heutige Zeit günstig für ein stärkeres Eintreten für deutsche Möbel aus deutschem Holz. Bei den Furnierhölzern ist das ausländische Holz eine Modefrage, mit Ausnahme der Absperrfurniere, für die deutsches Holz nicht zur Verfügung steht. Vortr. faßt das Ergebnis der Umfrage auch dahin zusammen, daß die Verbraucher wissen müssen, welche Mengen Inlandsholz als Ersatz für Auslandsholz zur Verfügung stehen. Die Qualität muß der Auslandsware angeglichen sein, der Preis darf nicht höher, er muß eher unter dem Auslandsholz liegen. Für die Forstwirtschaft ergibt sich hieraus die Aufgabe, genaue Feststellungen über die Liefermengen und Qualitäten des Holzes zu machen;